



## Examen final de Chimie 2

### Questions de Cours (5,5 pts)

I. Indiquez le signe de  $\Delta G$  pour une réaction :

a) Exothermique accompagnée d'une augmentation d'entropie.

$\Delta H < 0$  et  $\Delta S > 0 \Rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$

b) Endothermique accompagnée d'une augmentation d'entropie.

$\Delta H > 0$  et  $\Delta S > 0 \Rightarrow$  le signe de  $\Delta G$  dépend des valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$

si  $\Delta H > T\Delta S \Rightarrow \Delta G > 0$   
 $\Delta H < T\Delta S \Rightarrow \Delta G < 0$

c) Une variation de température peut-elle avoir une influence sur le signe de  $\Delta G$  dans le cas a) ou b) ? Si oui, expliquez de quelle façon.

a) il n'y a pas d'influence de température sur le signe de  $\Delta G$

b) ou, il y a une influence car avec la variation de  $T$ ,  $\Delta G$  peut changer de signe ex si  $\Delta G < 0 \Rightarrow T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$

II. Soit la réaction :  $aA + bB \rightarrow cC + dD$

a) Donnez l'expression de la vitesse.

$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$

b) Donnez l'équation de la loi de vitesse sachant que les ordres partiels par rapport aux réactifs A et B sont respectivement 0,5 et 2.

$v = k[A]^{0,5} \cdot [B]^2$

c) En déduire l'ordre global de la réaction.

ordre global =  $0,5 + 2 = 2,5$



LMD-(ST/SM) – 2008/09 - 2<sup>ème</sup> semestre - Le 25/06/2009 Durée : 1h30mn

## Examen final de Chimie 2

### Exercice 1

Calculez la variation d'entropie lorsqu'une mole d'iode solide  $I_2(s)$  à  $25^\circ C$  est chauffée jusqu'à sa vaporisation à  $184^\circ C$  sous la pression atmosphérique.

Données :

$$C_p(I_{2(s)}) = 54,6 \text{ J/K.mol}$$

$$C_p(I_{2(l)}) = 81,5 \text{ J/K.mol}$$

Température de fusion de l'iode  $t_f = 113,6^\circ C$

Enthalpie de fusion (ou chaleur latente de fusion)  $\Delta H_{fus} = 15633 \text{ J/mol}$

Enthalpie de vaporisation (ou chaleur latente de vaporisation)  $\Delta H_{vap} = 25498 \text{ J/mol}$ .

### Exercice 2

Pour la réaction  $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ ,  $K_c = 61$  et  $\Delta H_r = -92,22 \text{ kJ}$  à  $500K$ .

A un stade quelconque de la réaction, les concentrations molaires de  $N_2$ ,  $H_2$  et  $NH_3$  sont respectivement :  $10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  et  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

- 1- Calculez le quotient réactionnel  $Q$ .
- 2- Indiquez si l'ammoniac  $NH_3$  a tendance à se former ou à se décomposer.
- 3- Déterminez la constante  $K_{p1}$  à  $500 \text{ K}$
- 4- Calculez  $K_{p2}$  à  $800 \text{ K}$ . Comparez  $K_{p1}$  à  $K_{p2}$ . Ce résultat était-il prévisible ?

On donne  $R = 0,082 \text{ l.atm/mol.K}$  et  $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$ .

On suppose que  $\Delta H_r$  reste constante dans le domaine de température compris entre  $500K$  et  $800K$ .

### Exercice 3

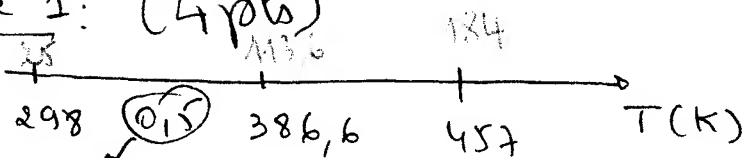
On considère l'équilibre :  $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

- 1- Indiquez le sens( direct ou inverse) de déplacement de l'équilibre si :
  - a- On augmente la pression totale
  - b- On augmente la température
  - c- On diminue la concentration molaire de  $PCl_3$
- 2- Déterminez la constante d'équilibre  $K_p$  à  $500K$ .
- 3- Sous une pression totale  $P_i = 3,0 \text{ atm}$  et à  $500K$ , le nombre de moles initiales de  $PCl_5$  est  $n_0 = 0,15 \text{ mol}$ . Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

Données (supposées indépendantes de la température)

Espèces	$PCl_5(g)$	$PCl_3(g)$	$Cl_2(g)$
$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	-375,9	-287,0	0
$S^\circ (\text{J/K.mol})$	364,5	311,7	223,0

Exercice 1: (4pts)



$$\Delta S_1 = n C_{ps} \ln \frac{T_2}{T_1} = 1,54,6 \ln \frac{386,6}{298} = 14,21 \text{ J/K} \quad (0,15)$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_f}{T_f} = \frac{15633}{386,6} = 40,44 \text{ J/K} \quad (0,15)$$

$$\Delta S_3 = n C_{pe} \ln \frac{T_3}{T_2} = 1,81,5 \ln \frac{457}{386,6} = 13,63 \text{ J/K} \quad (0,15)$$

$$\Delta S_4 = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}} = \frac{25498}{457} = 55,79 \text{ J/K} \quad (0,15)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 = 14,21 + 40,44 + 13,63 + 55,79 = 124,07 \text{ J/K} \quad (0,15)$$

Exercice 2: (4,5pts)

$$1) Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(2 \cdot 10^{-3})^2}{10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^{-3})^3} = 0,15 \cdot 10^6 \quad (0,15)$$

2)  $Q > K_c$ ,  $NH_3$  a tendance à se décomposer jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.  $(0,15)$

$$3) K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = 61 (0,082 \cdot 500)^{-2} \text{ avec } \Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_p = \frac{61}{(0,082 \cdot 500)^2} = 0,036 \quad (0,15)$$

4)  $K_{p2}$  à 800K  $(0,15)$

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{-92,22 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{800} \right) = -8,31$$

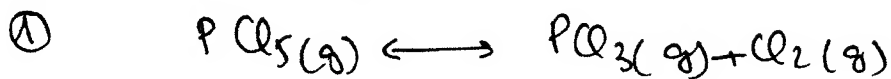
$$\Rightarrow \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = e^{-8,31} \Rightarrow K_{p2} = K_{p1} \cdot e^{-8,31}$$

$$K_{p2} = 8,85 \cdot 10^{-6} \quad (0,15)$$

$$K_{p2} < K_{p1} \quad (0,25)$$

Ce résultat était prévisible car si  $T \uparrow$  avec  $\Delta H_r < 0$  }  $(0,15)$   
 $\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} < 0 \Rightarrow \frac{K_{p2}}{K_{p1}} < 1 \Rightarrow K_{p2} < K_{p1}$

### Exercice 3: (6pts)



a) si  $P \uparrow$  nq  $\Rightarrow$  sens inverse (sens 2)  $(0,15)$

b) si  $T \uparrow$  l'équilibre se déplace dans le sens endothermique de la réaction. Pour cela il faut déterminer  $\Delta H_r$  pour connaître le signe.

$$\Delta H_r = \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_3) - \Delta H_f^\circ(\text{PCl}_5) = -287,0 + 375,9 = +88,9 \text{ kJ}$$

Donc si  $T \uparrow$  et  $\Delta H_r > 0 \Rightarrow$  sens direct (sens 1)  $(0,15)$

c) si  $[\text{PCl}_3] \uparrow$ , l'équilibre se déplace de façon à compenser cette perte, donc à former ~~PCl<sub>5</sub>~~  $\Rightarrow$  sens direct (sens 1)  $(0,15)$   
 $\text{PCl}_3$

2)  $K_p$  à 500K

$$\Delta G = -RT \ln K_p \Rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \Rightarrow K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (0,125)$$

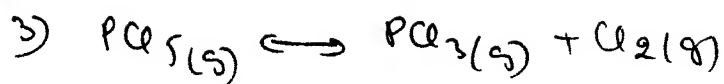
(0,15)  $\uparrow$   
 avec  $\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r = 88,9 - 500(223,0 + 311,7 - 364,5) \cdot 10^{-3}$

(0,15)  $\Delta G_r = 3,8 \text{ kJ}$   $(0,25)$

$$\text{Donc } K_p = e^{-\frac{3,8 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 500}} = e^{-0,91} = 0,4$$

$K_p = 0,4$   $(0,25)$

(3)



$$t=0 \quad 0,15 \quad 0 \quad 0$$

$$t_{\text{eq}} \quad 0,15-x \quad x \quad x \quad \text{avec } n_{\text{t}} = 0,15+x$$

$$K_p = \frac{P_{\text{Cl}_2} \cdot P_{\text{PCl}_3}}{P_{\text{PCl}_5}} = \frac{\left( \frac{x}{0,15+x} \cdot P_r \right)^2}{\frac{0,15-x}{0,15+x} \cdot P_r} = \frac{x^2 \cdot P_r}{(0,15+x)(0,15-x)}$$

$$K_p = \frac{x^2 \cdot P_r}{0,15^2 - x^2} = \frac{x^2 \cdot 3}{9 \cdot 10^{-3} - x^2} = 0,4$$

$$\Rightarrow x = 0,051 \text{ mol}$$



$$t_{\text{eq}} \quad 0,15 - 0,051$$

$$0,099 \text{ mol}$$

$$0,125$$

$$0,051 \text{ mol}$$

$$0,195$$

$$0,051 \text{ mol}$$

$$0,125$$